Wien Filter 型 EXPEEM による Au/Ta の光電子エネルギー 選別像と分散像の観測[†]

堤 哲也・大南祐介・朝倉清高

安福秀幸*・嘉藤 誠**・境 悠治**

北島義典***・岩澤康裕****

北海道大学触媒化学研究センター

☎ 060-0811 北海道札幌市北区北 11 条西 10 丁目

*物質・材料研究機構

☎ 679-5198 兵庫県佐用郡三日月町光都 1 丁目 1-1

**日本電子株式会社

☎ 196-8558 東京都昭島市武蔵野 3-1-2

***物質構造科学研究所放射光研究施設

☎ 305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

****東京大学大学院理学研究科

☎ 113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

(2003 年 4 月 11 日受付; 2003 年 5 月 7 日掲載決定)

Observation of Energy-filtered Images and Energy Dispersive Images of Au/Ta Photoelectron by EXPEEM with a Wien Filter Type Energy Analyzer

Tetsuya TSUTSUMI, Yusuke OHMINAMI,

Kiyotaka ASAKURA, Hideyuki YASUFUKU*,

Makoto KATO**, Yuji SAKAI**,

Yoshinori KITAJIMA*** and Yasuhiro IWASAWA****

Catalysis Research Center, Hokkaido University,

11-10 Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-0811

*National Institute for Materials Science,

1-1-1 Kouto, Mikazuki-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198

**JEOL Ltd.,

3-1-2 Musashino, Akishima, Tokyo 196-8558

***Photon Factory, Institute of Material Structure Science,

1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801

****Department of Chemistry, The University of Tokyo,

7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033

(Received April 11, 2003; Accepted May 7, 2003)

EXPEEM (energy-selected X-ray photoemission electron microscopy) has a potential to give surface chemical mapping by analyzing the X-ray photoelectron kinetic energies. We have successfully observed EXPEEM images of Au islands deposited on a Ta substrate by using a Wien filter type energy analyzer and an undulator synchrotron radiation with a photon energy as high as 2300 eV. The energy and spatial resolution of the EXPEEM were estimated to be 1 eV and 1.6 μm , respectively.

1. は じ め に

放出電子顕微鏡 (Emission Electron Microscopy: EEM) は光や電子などの励起源を試料表面に照射することで様々な相互作用によって放出される電子を、電子レンズを用いて拡大・結像し、そのままスクリーンへ投影する顕微鏡法で、原理的には μm オーダーから nm オーダーの領域をリアルタイムに観察することができる。そのため、固体表面で進行する吸着・拡散・脱離・反応といった過程の解析に有効な手法となりうる。X 線光放出電子顕微鏡(X-ray PhotoEmission Electron Microscopy: XPEEM) は、試料に X 線を照射し内殻軌道の電子を光電子放出させ結像する手法である。内殻光電子の運動エネルギーは軌道電子の束縛エネルギーによって決まるので、元素や化学状態の情報を持っている。そこで、エネルギー分析器を用いて特定の光電子のみを選別し結像すると、元素や化学状態の識別が可能な表面イメージング法となる。これをエネルギー選別 XPEEM (Energy-filtered XPEEM: EXPEEM) と呼ぶ。EXPEEM のエネルギー分析器としては半球型のものがよく知られるが^{1,2)}、本装置では Wien filter を使用した。Wien filter 型エネルギー分析器は他の分析器とは違い、レンズ系を通過していく電子軌道の中心軸を直線に保つことができるため、光軸調整・結像条件の確認等において、操作性が高いという特徴がある。

我々はこれまでにベンディングマグネットビームラインである KEK PF BL-11 B において、1000 eV を超える高エネルギーの X 線により、Wien filter 型 EXPEEM としては初めてエネルギー分解能 15 eV のエネルギー選別像の観測に成功した。今回は PF BL-2 A において BL-11 B よりも光の強度が強いアンジュレーター光で測定を行

[†] 第 22 回表面科学講演大会(2002 年 11 月 26 日~11 月 28 日)にて発表

E-mail: tutu@cat.hokudai.ac.jp

い、より高いエネルギー分解能、空間分解能を持つエネルギー選別像の観測を試みた。

2. 測 定

本装置では Wien filter 型のエネルギー分析器を用いた。このエネルギー分析器を用いて、これまでメタステープルヘリウムおよび電子励起のエネルギー選別光放出電子顕微鏡像が観測されている³⁻⁶⁾。

今回測定に使用した BL-2 A はアンジュレータービームラインである。BL-2 A ではビームサイズ $1 \times 1 \text{ mm}^2$ 、最大強度約 $2 \times 10^{11} \text{ photons/sec}$ の光が得られ⁷⁾、これまでに報告したベンディングマグネットの BL-11 B と比べて一桁強い光を得ることができる。そのため、通常のベンディングマグネットでは光の強度を稼ぐために、角度制限アパーチャーやエネルギースリット幅を広げていたが、これらの幅を狭め空間およびエネルギー分解能の向上を試みた。すなわち、角度制限アパーチャーは直径 $25 \mu\text{m}$ のものを入れ、エネルギースリットは約 1 eV に設定した。2300 eV のエネルギーの X 線を入射させ、結像に用いる電子の運動エネルギーを変化させてエネルギー選別像の観測を行った。

またサンプルは、真空蒸着装置を用いて Ta 基板に $25 \mu\text{m}$ 周期で $10 \mu\text{m}$ 四方の穴の開いたメッシュを通して Au を蒸着したものを使用した。蒸着後、サンプルは真空蒸着装置から一度大気中に取り出し、その後本装置に導入して Ar イオンスパッタリングを行った。

3. 結 果・考 察

測定結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1 (a) は運動エネルギー $E_k=0 \text{ eV}$ 付近の運動エネルギーを持つ電子を選別し結像したものである。像の左側中段の黒い丸は基板に存在する深い穴であると思われ、ここではマーカーとして使用している。Fig. 1 (b) は $E_k=90 \text{ eV}$ 付近の電子を結像したもので、Au $3d_{5/2}$ 軌道からの光電子（束縛エネルギー：2206 eV）に相当する。このエネルギー領域でのコントラストは Au アイランドの方が明るく、Ta 基板の方が暗くなっている。Fig. 1 (c) は $E_k=102 \text{ eV}$ 付近の電子を結像したもので、Ta $3p_{3/2}$ 軌道からの光電子（束縛エネルギー：2194 eV）に相当する。この領域では Fig. 1 (b) とはコントラストが反転し、Ta 基板が明るく Au アイランドが暗くなっている。これらの画像の測定時間はそれぞれ (a) 10 sec, (b) 30 min, (c) 360 min であ

Fig. 1 Energy-filtered XPEEM images of Au/Ta (a)-(c). Kinetic energy $E_k=(a) 0 \text{ eV}$, (b) 90 eV , (c) 102 eV . Fig. 1 (b) corresponds to Au $3d_{5/2}$ photoelectron image, and Fig. 1 (c) corresponds to Ta $3p_{3/2}$. Intensity profile of energy dispersion image (d). Energy range $E_B=2170 \sim 2240 \text{ eV}$. There are two peaks corresponding to Au $3d_{5/2}$ and Ta $3p_{3/2}$ photoelectron.

Table 1 Observation conditions and the spatial resolution of energy-filtered XPEEM images at BL-11 B and BL-2 A, estimated from Fig. 2 (a) in ref. 8) and Fig. 1 (a), respectively.

	Angle limiting aperture size	Energy slit width	Spatial resolution
BL-11 B	Open	15 eV	2 μm
BL-2 A	ϕ 25 μm	1 eV	1.6 μm

る。また Fig. 1 (d) は試料から放出された電子を運動エネルギー方向に分散させて結像したエネルギー分散像の強度プロファイルを取ったものである。このように Au 3d_{5/2}, Ta 3p_{3/2} の光電子ピークが確認できた。Fig. 1 (b), (c) はこれらの光電子を画像化して得られた EXPEEM 像であると考えられる。

ここで BL-11 B, BL-2 A それぞれの場合について、選別像の観察に成功した測定条件と、得られたエネルギー選別像から求めた空間分解能の値をまとめて Table 1 に示す。エネルギー分解能の向上はみられたものの、空間分解能はあまり改善されなかった。これは測定に数十分を要し、その間サンプルがドリフトする等の要因が考えられ、今後の課題である。

4. ま と め

今回の測定では、アンジュレーター放射光を用いた

Wien filter 型 EXPEEM によって Au 3d_{5/2}, Ta 3p_{3/2} 光電子の高分解能エネルギー選別像の観測に成功した。さらに放出電子強度が上昇し短時間での測定が可能になれば、Sub- μm オーダーの高い空間分解能を達成できると期待される。

文 献

- 1) B.P. Tonner, D. Dunham, T. Droubay and M. Pauli: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **84**, 211 (1997).
- 2) T. Schmidt, S. Heun, J. Slezak, J. Diaz, K.C. Prince, G. Lilienkamp and E. Bauer: Surf. Rev. Lett. **5**, 1287 (1998).
- 3) Y. Harada, S. Yamamoto, M. Aoki, S. Masuda, T. Ichinokawa, M. Kato and Y. Sakai: Nature **372**, 657 (1994).
- 4) S. Yamamoto, S. Masuda, H. Yasufuku, N. Ueno, Y. Harada, T. Ichinokawa, M. Kato and Y. Sakai: J. Appl. Phys. **82**, 2945 (1997).
- 5) Y. Sakai, M. Kato, S. Masuda, Y. Harada and T. Ichinokawa: Surf. Rev. Lett. **5**, 1199 (1998).
- 6) H. Yasufuku, M. Okumura, S. Kera, K. Okudaira, Y. Harada and N. Ueno: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **114**, 1025 (2001).
- 7) Y. Kitajima: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **80**, 405 (1996).
- 8) H. Yasufuku, Y. Ohminami, T. Tsutsumi, K. Asakura, M. Kato, Y. Sakai, Y. Kitajima and Y. Iwasawa: Chem. Lett. **8**, 842 (2002).